(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-151952 (P2001-151952A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FI	テーマコード(参ネ	考)
C08L	23/00		CO8L 23/00	4J00	2
C08K	3/22		C 0 8 K 3/22	5 G 3 0 3	3
	3/26		3/26	5 G 3 0 9	5
	3/36		3/36	5 G 3 1 S	5
C08L	83/04		C08L 83/04	5 G 3 3 3	3
		審査請	求 未請求 請求項の数4	OL (全 6 頁) 最終頁に	こ続く
(21)出願番号	寻	特願平11-335029	(71)出願人 000005		
(22)出願日		平成11年11月25日(1999.11.25)	東京都	社フジクラ 江東区木場1丁目5番1号	
			(72)発明者 松井 i 東京都i 社フジ	工東区木場1丁目5番1号 株	式会
			(72)発明者 飯沼 ? 東京都? 社フジ?	- 【東区木場1丁目5番1号 株5	式会

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(外3名)

(54) 【発明の名称】 ノンハロゲン難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】PVCと同程度の高難燃性を有するとともに機 械特性も良好であり、焼却処理時に有害なガスを発生せ ず、環境的にも好ましい樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下、およびシリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下を添加するとともに、炭酸マグネシウム10重量部以上120重量部以下、二酸化珪素5重量部以上120重量部以下、またはスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下のいずれかを添加してなるノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対 して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部 以下、シリコーン系化合物5重量部以上50重量部以 下、および炭酸マグネシウム10重量部以上120重量 部以下を添加してなることを特徴とするノンハロゲン難 燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対 して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部 以下、シリコーン系化合物5重量部以上50重量部以 下、および二酸化珪素5重量部以上120重量部以下を 添加してなることを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂 組成物。

【請求項3】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対 して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部 以下、シリコーン系化合物5重量部以上50重量部以 下、およびスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下を 添加してなることを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂 組成物。

材料として用いたときに、電気用品取締法、UL規格、 IEEE規格383、およびIEC規格332-1にそ れぞれ制定されている燃焼試験のうちの少なくとも1つ の試験に合格することを特徴とする請求項1ないし3の いずれかに記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ塩化ビニル (PVC) 組成物と同等の難燃性を有し、ハロゲンを含 まないので焼却処分が可能な難燃性樹脂組成物に関す る。

[0002]

【従来の技術】PVC組成物は電気絶縁性が良く、自消 性の難燃性を有していることから、電線被覆、チュー ブ、テープ、包装材、建材等に広く使用されている。と ころがPVC組成物はハロゲンである塩素 (C1) を含 んでいるため、燃焼時にHC1等の腐食性ガスやダイオ キシン等の有毒ガスを発生する。このため各種のPVC 製品が廃棄物となった場合に、これらの焼却処分が難し い。そこで現状では埋立処分がなされているが、PVC 40 エチレンープロピレンゴム(EPR)等を好ましく用い 組成物には添加剤としてPb系の安定剤が用いられてい ることが多いので、これが土壌等に溶出する問題もあ り、産業廃棄物として処理が困難になってきている。 [0003]

【発明が解決しようとする課題】これに対して、PVC に代わる樹脂組成物として、ハロゲンを含まないポリエ チレン (PE) やポリプロピレン (PP) を用いれば、 燃焼時に有害ガスが発生しないので焼却処分が可能であ るが、これらのハロゲンを含まない樹脂組成物はPVC

物の難燃性の評価尺度の1つである酸素指数(〇1)を 比較すると、PVCのOIが23~40であるのに対し て、PEおよびPPのOIは17~19程度と劣ってい ることがわかる。そこで、PEやPPといったハロゲン を含まない樹脂組成物に難燃性を付与するために、通 常、これらにMg (OH)₂、Al (OH)₃などの金属 水和物を添加することが行われている。しかしながら、 金属水和物だけでは所望の高難燃性が得られなかった り、所望の高難燃性を得るために多量の金属水和物を旅 10 加すると機械特性等の特性が著しく劣化する場合があ る。

【0004】本発明は前記事情に鑑みてなされたもの で、PVCと同程度の高難燃性を有するとともに機械特 性も良好であり、焼却処理時に有害なガスを発生せず、 環境的にも好ましい樹脂組成物を提供することを目的と する。

[0005]

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため に本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物は、ポリオレ 【請求項4】 電線、ケーブルまたはその類似品の被覆 20 フィン系樹脂 100 重量部に対して、水酸化マグネシウ ム35重量部以上250重量部以下、およびシリコーン 系化合物 5 重量部以上 5 0 重量部以下を添加するととも に、炭酸マグネシウム10重量部以上120重量部以 下、二酸化珪素5重量部以上120重量部以下、または スズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下のいずれかを 添加してなることを特徴とする。本発明のノンハロゲン 難燃性樹脂組成物は、電線、ケーブルまたはその類似品 の被覆材料として用いたときに、電気用品取締法、UL 規格、IEEE規格383、およびIEC規格332-1にそれぞれ制定されている燃焼試験のうちの少なくと も1つの試験に合格できるものである。

[0006]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。 本発明におけるポリオレフィン系樹脂としては各種のも のが使用可能であるが、特に、直鎖状低密度ポリエチレ ン(LLDPE)や超低密度ポリエチレン (VLDP E) などのポリエチレン (PE) 、ポリプロピレン (P P) 、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 、エチ レンーエチルアクリレート共重合体(EEA)、および ることができる。 また、これらのポリオレフィン系樹 脂の重合時または重合後に、無水マレイン酸、アクリル 酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸、あるいはこれらの 誘導体を反応させて、変性させた酸変性ポリオレフィン も使用可能である。ポリオレフィン系樹脂は1種でもよ く、2種以上をプレンドしてもよい。

【0007】上記ポリオレフィン系樹脂には、必須の成 分として水酸化マグネシウムとシリコーン系化合物が添 加されるほか、炭酸マグネシウム、二酸化珪素、および に比べて難燃性が劣る欠点があった。例えば、樹脂組成 50 スズ酸亜鉛のいずれかが添加される。水酸化マグネシウ

4

ムは、樹脂との親和性や樹脂組成物の機械特性改善など、必要に応じてステアリン酸等の高級飽和脂肪酸やシランカップリング剤などによって表面処理されたものでもよい。水酸化マグネシウムの添加量は、多いほど樹脂の難燃性は高くなるが、多すぎると機械特性の低下が著しくなるので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、35重量部以上250重量部以下とするのが好ましく、特に好ましい範囲は40重量部以上180重量部以下である。

【0008】シリコーン系化合物としては、シリコーン 10 パウダー、シリコーンガム、およびシリコーンオイルなどを好ましく用いることができ、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、フェニル基などの官能基が導入されたものでもよい。シリコーンガムとは、シリコーンオイルのなかでも特に分子量が30万~100万程度の高粘度のものをいう。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。シリコーン系化合物の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、5重量部以上50重量部以下の範囲内が好ましく、特に好ましい範囲は5重量部以上40重量部以下である。シリコーン系化合物の添加量が少な過ぎると難燃性に対する添加効果が得られず、上記の範囲より多くても原料費が増大するだけで難燃性の向上はあまり望めない。

【0009】炭酸マグネシウムに関しては、重炭酸マグネシウム(炭酸水素マグネシウム)も本発明における炭酸マグネシウムの範疇に含む。炭酸マグネシウムの添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、10重量部以上120重量部以下が好ましく、特に好ましくは20重量部以上50重量部以下である。炭酸マグネシウムの添加量が少な過ぎると好ましい高難燃性が得ら30れず、多すぎると械特性の低下が著しくなる。

【0010】二酸化珪素は微粉末状のものが好ましく、また、特にシラン処理されたものが好ましい。二酸化珪素の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、5重量部以上120重量部以下が好ましく、特に好ましくは10重量部以上40重量部以下である。二酸化珪素の添加量が少な過ぎると好ましい高難燃性が得られず、多すぎると被特性の低下が著しくなる。

【0011】スズ酸亜鉛は、例えば水酸化マグネシウムなどと複合化されたものでもよい。また、水酸基を有す 40 るヒドロキシスズ酸亜鉛も本発明におけるスズ酸亜鉛の 範疇に含まれる。スズ酸亜鉛の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、5重量部以上120重量部以下が好ましく、特に好ましくは10重量部以上40重量部以下である。スズ酸亜鉛の添加量が少な過ぎると好ましい高難燃性が得られず、多すぎると械特性の低下が落しくなる。

【0012】また、上記の配合剤の他に老化防止剤を添加することが好ましく、これにより熱劣化が抑えられる。老化防止剤としては特に限定されないが、例えばフ 50

エノール系やアミン系のもの等を好ましく用いることが できる。老化防止剤の添加量は少なすぎると添加効果が 得られず、多すぎるとブルーミングやブリード・アウト が生じることがあるので、ポリオレフィン系樹脂100 重量部に対して0.1重量部以上3重量部以下が好まし い。さらに、紫外線吸収剤、銅害防止剤、着色顔料、染 料その他の着色剤、少量のタルクなどの無機物微粉末な ど、用途に応じて適宜の添加剤を配合することができ る。添加剤はハロゲンおよび、特に鉛 (Pb) を含まな いものが好ましい。また本発明のノンハロゲン難燃性樹 脂は、架橋されたものであってもよく、非架橋のもので もよい。架橋により樹脂の耐熱温度が向上するので、樹 脂の用途等、必要に応じて架橋させればよい。架橋方法 は架橋剤、電子線照射、シラン架橋など周知の手法によ り行うことができる。架橋させる場合には、各架橋方法 において慣用されている架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤 等を必要に応じて添加する。

【0013】本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物 は、上記のポリオレフィン系樹脂100重量部に対し て、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以 下およびシリコーン系化合物5重量部以上50重量部以 下を添加したほか、炭酸マグネシウム10重量部以上1 20重量部以下、二酸化珪素5重量部以上120重量部 以下、またはスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下 のいずれかを添加することにより、好ましい高難燃性が 達成され、電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料 として用いたときに、電気用品取締法、UL規格、IE EE規格383、およびIEC規格332-1にそれぞ れ制定されている燃焼試験のうちの少なくとも1つの試 験に合格することができる。また配合によっては、電気 用品取締法およびUL規格の両方の試験に合格する程度 の高難燃性を達成することができ、さらに好ましくは全 部の燃焼試験に合格する高難燃性のノンハロゲン難燃性 樹脂組成物を得ることも可能である。

【0014】本発明によれば、酸素指数 (O1) が24 以上でPVCと同等の自消性の難燃性を実現することが でき、火災時に燃え難く、発煙量も少ない難燃性樹脂組 成物が得られる。またハロゲンを含んでおらず、燃焼時 にハロゲンガス等の有毒ガスを発生しないので、焼却処 分することができ、火災時にも有毒ガスを発生しない。 また鉛の溶出がないので埋立処分も可能である。また、 数種の難燃剤を好適に組み合わせて使用することによ り、水酸化マグネシウムの添加量を低減させて機械特性 の劣化を抑えることができる。したがって、高難燃性と 良好な機械特性を同時に達成することができる。さら に、シリコーン系化合物を添加することにより、樹脂の 耐候性を向上させることができる。従来より樹脂の耐候 性を向上させるためにカーボンブラックを添加すること が広く知られているが、カーボンブラックを添加すると 樹脂組成物が黒く着色されてしまうので、他の色調に着

色することが難しくなる。これに対してシリコーン化合 物を添加すれば、耐候性を向上できるとともに、樹脂が 濃色になることがないので着色性が良好な樹脂組成物を 得ることが可能である。また、特に炭酸マグネシウム、 二酸化珪素、またはスズ酸亜鉛を使用すると、難燃性が 効果的に向上する。これは燃焼時におけるチャー形成が 効果的に促進され、新たな燃焼面の露出を阻止すること により難燃特性が改善されると考えられる。

【0015】本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物 線、機器用電線、電源コード、屋外配電用絶縁電線、電 カ用ケーブル、制御用ケーブル、通信用ケーブル、計装 用ケーブル、信号用ケーブル、移動用ケーブル、および 船用ケーブルなどの各種電線・ケーブルの絶縁材、シー ス材、テープ類、および介在物、ならびにケース、プラ グ、およびテープなどの電線・ケーブル用付属部品(具 体的には収縮チューブ、ゴムストレスリリーフコーン . 等)、電線管、配線ダクト、およびバスダクトなどの電 材製品などの他、農業用シート、水道用ホース、ガス管 被覆材、建築内装材、およびフロア材などに好適であ る。特に、ポリオレフィン系樹脂としてEVAまたはE PRを用いてなるノンハロゲン難燃性樹脂組成物は電線 や電源コードに好適であり、可撓性に優れるとともに、 プラグ屈曲特性が良好で、プラグ部の耐トラッキング特* *性が優れた製品が得られる。

[0016]

【実施例】以下、具体的な実施例を示して本発明の効果 を明らかにする。下記表 1,2に示す配合割合(単位: 重量部)で各種成分を配合し、混練機で混練して樹脂組 成物を得た。燃焼試験を行うために、2mm²の導体上 に混練後の樹脂組成物を押出機にてO.8mmの厚さで 被覆して電線を製造した。燃焼試験はこの電線を用い て、電気取締法燃焼試験に制定される60°傾斜燃焼試 は、例えば絶縁電線、電子機器配線用電線、自動車用電 10 験、UL規格VW-1に制定される垂直燃焼試験、IE C規格332-1およびIEEE規格383に制定され る垂直トレイ燃焼試験にそれぞれ準じて行った。またJ 1S K7201記載されている方法に準処して酸素指 数(OI)を測定し、さらにJIS K6760に記載 されている方法に準処する引張強度および伸びを測定し た。その結果を表に示す。引張強度の評価は1.05k gf/mm²以上をO、1.05kgf/mm²未満を× として示した。伸びについては250%以上を〇、20 0~250%を△、200%未満を×として示した。な 20 お、上記4つの燃焼試験が全て不合格であったものにつ いては、引張強度および伸びの測定は行わなかった。

[0017]

【表1】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EVA*1		50	50	100	50	50	80	100	50	50	80	100	60
EPR#2		50	50		50	50	20		50	50	20		
PP#3													40
表面処理 水酸化マグネシウム*4		35	40	140	35	40	120	140	35	40	120	140	50
シリコーン化合物#5		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
炭酸マグネシウム16		40	10	120									
シラン表面処理 二酸化珪素*7					20	5	40	120					
スズ酸亜	スズ酸亜鉛+8								20	5	40	120	40
酸化劣化	防止剂+9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	60° 傾斜方法	合格											
# M = 4 E 4	VW-1	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	不合格
燃焼試験	IEE332-1	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	不合格
	IEEE383	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	不合格
OI .		32	28	40	34	29	37	41	32	29	38	41	33
引張強度		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
引張伸び		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0018]

							U
		比较例					
		1	2	3	4	5	6
EVA11		50	100	50	100	50	100
EPR#2		50		50		50	
PP+3							
表面処理 水酸化マ	グネシウム*4	35	140	35	140	35	140
シリコー	ン化合物+5	10	10	10	10	10	10
炭酸マグ	ネシウム*6	5	150				
シラン表 二酸化珪				2	150		
スズ酸亜	给 ¥8					2	150
酸化劣化	防止剤+9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	60° 傾斜方法	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格
燃烧試験	VW-1	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格
KUNCOLEK	IEE332-1	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格
	IEEE383	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格
OI		26	40	27	41	26	42
引張強度		_	×		X	-	X
引張仲ぴ		_	X	_	X		X

【0019】表1,2において、*1~9はそれぞれ次 20**8:ヒドロキシスズ酸亜鉛(日本化学産業社製) の通りである。

*1:エチレン-酢酸ビニル共重合体、メルトフローレ ート (以下、MFRと記す) = 2.5、VA含有量=1 9重量%

*2:エチレンープロピレンゴム、ムーニー粘度ML ¹+⁴ (100℃) = 40、エチレン含有量= 70mol%、 プロピレン含有量30mol%

*3:ポリプロピレン、MFR=4、密度=0.91g /cm³

*5:メチルビニルシリコーン (東レ社製)

*6:塩基性炭酸マグネシウム(協和化学社製)

*7:超微粉含水ケイ酸(水澤化学工業社製)

*9:フェノール系酸化劣化防止剤(商品名:irganoxl 010、日本チバガイギー社製)

[0020]

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、P VCと同等の難燃性を有するとともに機械特性も良好で あり、かつハロゲンを含まないので焼却処分が可能なノ ンハロゲン難燃性樹脂組成物が得られる。本発明によれ ば、電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料として 用いたときに、電気用品取締法、UL規格、IEEE規 *4:ステアリン酸で表面処理した水酸化マグネシウム 30 格383、およびIEC規格332-1にそれぞれ制定 されている燃焼試験のうちの1以上の試験に合格するこ とができ、したがって実用性が高いノンハロゲン難燃性 樹脂組成物を得ることができる。

フロントページσ

(51)]nt. Cl. ⁷		識別記号	FI		テーマコード(参考)
H 0 1 B	3/00		H 0 1 B	3/00	Α
	3/44			3/44	F
					G
					M
					P
	17/56			17/56	Α
					Z
	17/58			17/58	F
// H01B	7/295			7/34	В

(72) 発明者 沢田 広隆

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会

社フジクラ内

(72)発明者 鈴木 淳

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会

社フジクラ内

Fターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB071 BB121

BB151 BB211 CP032 CP052

CP142 CP162 DE076 DE097

DE207 DE237 DJ017 FB096

FB097 FD136 GQ01

5G303 AA06 AB20 BA12 CA11

5G305 AA02 AB15 AB25 AB35 BA12

BA13 BA15 CA01 CA26 CA51

CC03 CC11 CD13

5G315 CA03 CB02 CC08 CD02 CD06

CD14 CD15

5G333 AA03 AA10 AB14 AB18 AB22

CB13 DA05 DA14 DA21 EA02

EB08